

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-105841

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月2日

H 01 J 49/26
G 01 N 27/62

G 7247-5C
7529-2G

審査請求 未請求 請求項の数 25 (全14頁)

⑮ 発明の名称 質量分析方法及び装置

⑯ 特 願 平1-242195

⑰ 出 願 平1(1989)9月20日

⑱ 発 明 者 北 森 武 彦 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内
⑲ 発 明 者 坂 上 正 治 茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内
⑳ 発 明 者 古 賀 正 太 佳 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内
㉑ 発 明 者 西 垂 水 剛 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内
㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
㉓ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

質量分析方法及び装置

2. 特許請求の範囲

1. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせるとともに、レーザ光の出力密度をブレイクダウンにより発生するイオンが低荷電数のイオンとなるように調整し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

2. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせるとともに、レーザ光の出力密度をブレイクダウンにより発生するイオンが主に単一電子数のイオンとなるように調整し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

3. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせてプラズマ化し、該プラズマから原子発光線または低荷電数のイオンの発光線が発生したときにイオンを引き出し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

4. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせてプラズマ化し、前記プラズマ中のイオンが単一電子数または低荷電数のイオンになるまでの時間を経過した後中性原子になるまでにプラズマからイオンを引き出し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

5. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせてプラズマ化し、該プラズマから原子発光線または低荷電数のイオンの発光線を観測したときにイオンを引き出し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

6. 特許請求の範囲第5項記載の質量分析方法において、

前記イオンの引き出しは、前記原子発光線または低荷電数のイオンの発光線の強度が所定の設定値を超えたときに行うことを特徴とする質量分析方法。

7. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせてプラズマ化し、前記プラズマ中のイオンを飛行時間型質量分析計で単一電子数または低荷電数のイオンとして質量分析することを特徴とする質量分析方法。

8. 固体試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

固体試料に出力密度が $10^{10} \sim 10^{11} \text{ W/cm}^2$ のレーザ光を照射して固体試料をブレイクダウンさせてイオン化し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

9. 液体試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

液体試料に該液体試料中の液滴状物質はブレイクダウンするが気体はブレイクダウンしない出力密度のレーザ光を照射し、前記液滴状物質がブレイクダウンしたときに発生したイオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

13. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

試料を挟んで配置した電極により試料に電圧を印加して試料をブレイクダウンさせるとともに、印加する電圧をブレイクダウンにより発生するイオンが低荷電数のイオンとなるように調整し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

14. 試料をイオン化するイオン化部、該イオン化部で発生したイオンを質量分析する質量分析部から成る質量分析装置において、

前記イオン化部の試料をイオン化させる手段として、前記試料にレーザ光を照射したときに試料がブレイクダウンするとともに該ブレイクダウンにより発生するイオンが低荷電数のイオンとなるようにレーザ光の出力密度を調整したレーザ光照射装置を用いることを特徴とする質量分析装置。

質量分析する質量分析方法において、

液体試料に出力密度が $10^{11} \sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$ のレーザ光を照射して液体試料をブレイクダウンさせてイオン化し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

10. 気体試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

気体試料に出力密度が $10^{12} \sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ のレーザ光を照射して気体試料をブレイクダウンさせてイオン化し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

11. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

気体又は液体試料に該気体又は液体試料中の粒子状物質のみがブレイクダウンする出力密度のレーザ光を照射し、前記粒子状物質がブレイクダウンしたときに発生したイオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

12. 試料をイオン化し、発生したイオンを質量分析する質量分析方法において、

試料を挟んで配置した電極により試料に電圧を印加して試料をブレイクダウンさせるとともに、印加する電圧をブレイクダウンにより発生するイオンが低荷電数のイオンとなるように調整し、該イオンを質量分析することを特徴とする質量分析方法。

15. イオン発生用の試料を収容する装置と、

前記試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせてプラズマ化させるレーザ光照射装置と、

前記ブレイクダウンさせたときのプラズマ中のイオンが単一電子数または低荷電数のイオンになるまでの時間を経過した後中性原子になるまで間にプラズマからイオンを引き出す装置と、

該引き出されたイオンを質量分析する手段とを有することを特徴とする質量分析装置。

16. 特許請求の範囲第14項または第15項に記載の質量分析装置において、

前記質量分析部(質量分析する手段)が飛行時間型質量分析計であることを特徴とする質量分析装置。

17. イオン発生用の試料を収容する装置と、

前記試料にパルスレーザ光を照射して試料を

ブレイクダウンさせてプラズマ化させるレーザ光照射装置と、

前記ブレイクダウンさせたときのプラズマ中のイオンが単一電子数または低荷電数のイオンになるまでの時間を経過した後中性原子になるまで間にプラズマからイオンを引き出す装置と、

該引き出されたイオンを質量分析する飛行時間型質量分析計と

を有することを特徴とする質量分析装置。

18. 特許請求の範囲第17項に記載の質量分析装置において、

前記イオンを引き出す装置は、イオン取り出し電極を有し、前記パルスレーザ光を照射する時刻より所定の設定時間遅らせてイオン取り出し電極に電圧を印加するようにしたものであることを特徴とする質量分析装置。

19. 特許請求の範囲第17項に記載の質量分析装置において、

前記イオンを引き出す装置は、イオン取り出し電極と、プラズマ発光を分光測定する装置を

前記試料は気体又は液体試料であり、

前記レーザ光照射装置から前記試料に照射されるレーザ光の出力密度は、前記気体又は液体試料中の粒子状物質のみがブレイクダウンする出力密度となるように調整されたものであることを特徴とする質量分析装置。

23. イオン発生用の試料を収容する装置と、

前記試料にパルスレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせてプラズマ化させるレーザ光照射装置と、

前記ブレイクダウンさせたときのプラズマからイオンを引き出す装置と、

該引き出されたイオンを質量分析する飛行時間型質量分析計と、

前記飛行時間型質量分析計のイオンデフレクタを前記レーザ光照射装置のパルスレーザ光の照射時期と対応させて作動させる装置と、

前記イオンデフレクタの作動時期に対応させて検出したイオン電流を信号処理する装置とを有することを特徴とする質量分析装置。

有し、該分光測定装置で原子発光線または低荷電数のイオンの発光線が観測されたときに前記イオン取り出し電極に電圧を印加するようにしたものであることを特徴とする質量分析装置。

20. 特許請求の範囲第19項に記載の質量分析装置において、

前記イオン取り出し電極への電圧の印加を前記原子発光線または低荷電数のイオンの発光線の強度が所定の設定値を超えたときに行うようにしたことを特徴とする質量分析装置。

21. 特許請求の範囲第15項または第17項に記載の質量分析装置において、

前記試料を収容する装置は、液体又は気体試料を絞り込む機構を有し、前記レーザ光照射装置は、前記液体又は気体試料を絞り込んだ箇所に試料がブレイクダウンする出力密度のレーザ光を照射するようにしたことを特徴とする質量分析装置。

22. 特許請求の範囲第14項または第15項または第17項に記載の質量分析装置において、

24. イオン発生用の試料と、該試料にレーザ光を照射したときに試料がブレイクダウンするとともに該ブレイクダウンにより発生するイオンが低荷電数のイオンとなるようにレーザ光の出力密度を調整したレーザ光照射装置とを有することを特徴とするイオン源。

25. イオン発生用の試料と、該試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせてプラズマ化するレーザ光照射装置と、前記プラズマ中のイオンが単一電子数または低荷電数のイオンになるまでの時間を経過した後中性原子になるまで間にプラズマからイオンを引き出す装置とを有することを特徴とするイオン源。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は質量分析方法及びその装置に係り、特にレーザ光により試料をイオン化することにより質量分析する方法及び装置に関する。

(従来の技術)

従来の質量分析装置では、イオン化に例えばガ

ロー放電を用いた大気圧イオン化法などが用いられている。しかし、この方式ではイオン化できるのは気体試料に限定されていた。

また、レーザをイオン化部に用いた質量分析装置として、例えば第23回応用スペクトロメトリ東京討論会講演要旨集の第93,135及び137頁(1988)に記載されているものがある。これらは、試料にレーザ光を照射して試料をイオン化するものであるが、照射するレーザ光の光出力は小さく、固体表面にレーザ光を照射して固体の単純なイオン化やスパッタリングによりイオンを発生させているにすぎないものであった(後述するレーザブレイクダウンには到っていなかった)。そのため、固体表面の分析などに分析対象は限定されていた。

また、レーザ光を試料に照射してイオンを発生させて各種処理操作をする方法として以下に述べるようなものがある。

特公昭58-46340号公報には、レーザ光線をターゲットに照射しターゲット材をイオン化してイオンを質量分光により同位体分離する方法について

特開昭50-78384号公報にはレーザ核融合で発生する爆発的なプラズマ中の粒子の質量分析法について記載している。この方法では、粒子の質量や荷電数を精度よく高感度に測定するため、荷電粒子分離用の磁場を時間依存型とすることにより同じ Z/m でかつ初速度の異なる荷電粒子を同一の検出器に導く方法について述べている。この例に記載されているプラズマは、核融合を目的としたレーザ照射により生成される高温高密度のプラズマであり、レーザ光強度も大きいためプラズマ中のイオンの荷電数も極めて高くなり、同一の元素であつても種々の異なる荷電状態をもつと考えられる。したがって、前述した特公昭58-46340号公報の場合と同様に、この例に記載のイオン化の方法は通常材料組成分析の目的には適さない。

西ドイツ特許公開公報第252010号にはレーザ蒸着装置で生成したプラズマ中のイオンを質量分析計で分析する方法について記載されている。レーザ蒸着装置では、基板上に蒸着させる物質の材料にレーザ光を照射してその物質を蒸発させ原子ま

て記載している。この方法は、同位体の分離を目的としたものであり、高い効率でターゲットをイオン化するように極めて高強度のレーザ光線を使用し、発生したイオンも単一電子の荷電状態の10倍以上の高荷電状態となるようにしている。このため生成したプラズマ内では、同一元素に対し10以上の異なる荷電状態をもつことになり、これを質量分析計で同位体分離すると、同一元素に対しその荷電状態に応じて Z/m (Z はイオン価数、 m は質量)が異なるため別々のデボジツタ(同位体捕集器)に分離して捕集されることになる。ターゲット材料の組成分析においては、同一元素が質量分析計の同一捕集器に捕集できれば高感度となるが、この例では元素が同一でも荷電状態により別々の捕集器に捕集され、また、異なる元素で同一の Z/m の値をもつ荷電状態のイオンは同一の捕集器で捕集される。このため、この方式のイオン化の方法は、本発明の目的である材料の組成分析に必要な質量 m のみの分離定量には適切ではない。

たは分子状にする。このとき蒸発した原子や分子の一部がレーザ光の照射を受けて電離しイオンになる。通常はこのイオンや原子・分子は周りのイオンや原子・分子と衝突して合体し微小なクラスターを形成するが、このうち電荷をもったクラスターやイオンが電極により引き出され基板上に導かれ、付着して薄膜を形成する。この蒸発したガス中には中性の原子・分子及びそれらのクラスター、及びこれらの電離されたイオンが混在しているのが通例である。蒸着物質の質量や荷電数を観察するため、イオン成分を質量分析計に導き質量分析している。この質量分析では、蒸着過程で生成した蒸発原子・分子・イオン及びそのクラスターの中のイオン成分を利用するものであり、材料の元素分析(原子組成分析)を目的として材料を積極的にかつ効率よく原子状にしかつイオン化して質量分析するものではない。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記質量分析における従来技術では、質量分析する対象が気体や固体表面に限られており、質量

分析の対象を広げることができないという問題がある。

また、上記レーザ光を用いて試料をイオン化し、各種処理操作を行う従来技術では、材料の組成分析を行う質量分析には適さない。即ち、これらの従来技術を質量分析の分野に適用しても、レーザ光照射により分析対象とする材料をイオン化する際、質量分析に適する低荷電状態のイオンが効率よく生成されないという問題がある。

また、上記従来技術では、例えば、液体や気体中の粒子成分を分析する際に粒子成分のみを選択的に、かつ効率よくイオン化する点に配慮されておらず、固体、液体、気体など種々の形態の材料を高感度に成分分析することが困難である。

なお、従来、レーザ光を用いて試料を分析する方法として、レーザブレイクダウンを用いる分析方法があが、レーザブレイクダウンを用いる分析方法では、例えばジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、27、(1988年)第L983頁～第L985頁(Japanese Journal of

Applied Physics 27、(1988)pp.L983-L985)に記載のように発生する音響波を用いて液体中の微粒子を計数したり、また、アプライド・スペクトロスコピー38(1984年)第721頁～第729頁(Applied Spectroscopy 38、(1984)pp.721-729)に記載のように、レーザブレイクダウンにより発生したプラズマ発光を分光して液体の成分分析をしており、レーザブレイクダウンにより発生するイオンを用いて質量分析をしていなかった。

本発明の目的は、分析対象が限定されない質量分析方法及び装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、質量分析に好適な単一電子数または低荷電数のイオンのみを効率よく得て質量分析する方法及び装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、固体や液体、気体、又は液体や気体中に含まれる固形状物質(粒子状物質)を選択的にイオン化して高感度で質量分析する方法及び装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、瞬時にイオン化して生成

したイオンを小型で簡便な装置により質量分析する方法及び装置を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、質量分析等に好適な低荷電数のイオンを効率よく生成するための分析対象等のイオン化の装置を提供することにある。
(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するために、質量分析の対象物質(試料)のイオン化の方法として、レーザ光照射により分析対象物質の一部または全部をブレイクダウン(絶縁破壊の一種)させる方法を用いる。

また、試料にレーザ光を照射して試料をブレイクダウンさせるときのレーザ光の出力密度をブレイクダウンにより発生するイオンが低荷電数のイオンとなるように調整する。

また、パルス状のレーザ光を照射して分析対象物質を瞬時にブレイクダウンさせプラズマ化した後、生成した高荷電数のイオンが電離した電子と再結合して単一電子数または低荷電数のイオンになるまでのある時間を経過した後、プラズマ中のイオンを取出し、質量分析装置に導く。

また、固体や液体、気体、あるいは液体や気体に含まれる粒子状物質に対し、それぞれの対象をブレイクダウンに到らせるに必要なレーザ光の出力密度のしきい値に差があることを利用して、レーザ光の出力密度を適切に設定することにより、固体、液体、気体のうちの特定の形態の物質を選択的にブレイクダウンさせる。

さらに、パルス状のレーザ光照射により分析対象物質をブレイクダウンさせプラズマ化して生成したイオンを飛行時間型質量分析計により質量分析する。

さらに、レーザ光照射によりブレイクダウンして発生するイオンは質量分析以外にも広い分野でイオン源とすることができるため、このイオン化法をイオン加速器などのイオン源とする。

〔作用〕

パルス状のレーザ光などを凸レンズなどにより集光し、光出力密度を 10^{10} W/cm^2 以上にして物質に照射すると、物質はレーザ光の熱的及び光学的ならびに電磁気的作用により一瞬にして破壊し

プラズマ化する。この現象をレーザブレイクダウンと呼ぶ。レーザブレイクダウンにより生成したプラズマ中にはイオンと電子が混在する。したがって、レーザブレイクダウンにより物質をイオン化することができる。発生したイオンはプラズマ中で電子と再結合して中性原子となるため、再結合して中性原子になる前にイオンを取出し質量分析する。

第13図に、溶液試料にパルスレーザ光を照射しブレイクダウンさせプラズマ化したとき発生するプラズマ発光の経時変化を分光測定して得たプラズマ発光スペクトルの例を示す。溶液はNa水溶液である。この測定結果によると、プラズマ発光は約5~8 μ s継続することから、プラズマの寿命は約5~8 μ sであり、この時間間隔の間にイオンを取り出して質量分析することが十分に可能である。ブレイクダウン直後にプラズマからの白色光が観測され、それより約300ns経過した後にNaの原子発光線(波長589.0nm及び589.6nmのD線)が明瞭に観測される。Na水

溶液のブレイクダウン直後ではNaは1価または低価数のイオンとなり種々の励起状態となりうるため、励起状態に応じてそれぞれ異なる波長の光を放出し、その結果白色光が観測される。ブレイクダウン発生後の時間の経過に伴って、多価イオン状態のNaが電子と結合しNaの1価イオンが生成し、このNaの1価イオンと電子が再結合して中性Na原子になった際結合した電子が基底状態に遷移してNaの原子発光線(D線)を放出する。第13図では、約300ns経過後より原子発光線が明瞭に観測されており、ブレイクダウンにより発生したプラズマの消滅過程でNaの1価イオンが多数生成されることがわかる。また、ブレイクダウン後約300nsの短時間が経過した時点でつよいNa原子発光線を観測したことは、この時点までの短時間の間にすでに多数のNa1価イオンが生成していることを意味し、このようなブレイクダウンプラズマでは1価または2価程度の低価数のイオンが多数生成していると考えられる。

ブレイクダウンプラズマが生成された後、原子発光線が観測され始める時点でプラズマに例えば電磁気力などを作用させれば、1価イオンを効率よく取出すことができる。

次に、物質をブレイクダウンさせるために必要なレーザ光の出力密度は、物質の形態すなわち固体、液体、気体のそれぞれに対して異なる。光出力密度が 10^{10} W/cm²レベルで固体のレーザブレイクダウンが生じ、 10^{11} W/cm²レベルで液体の、 10^{12} W/cm²レベルで気体のレーザブレイクダウンが起る。したがって分析対象の試料の形態に応じて光出力密度を適当に設定することにより、分析対象を選択的にブレイクダウンし、イオン化することができる。とくに、光出力密度を液体のブレイクダウンしきい値より小さい 10^{10} W/cm²程度とすると固体のみをブレイクダウンすることができる。したがって、この光出力密度で気体または液体試料にレーザ光を照射すると媒質はブレイクダウンせずに媒質中の粒子状物質のみをブレイクダウンさせることができる。したがって、レー

ザ光の出力密度を 10^{10} W/cm²程度とすることにより、気体や液体中の粒子状物質を選択的にイオン化し、質量分析することができる。さらに、レーザブレイクダウンでは物質が導体、半導体、絶縁体であつてもブレイクダウンによりイオン化できるため、気体や液体中の金属や酸化物など広い範囲の化学形態の物質をイオン化することが可能となる。

以上から、レーザブレイクダウンによる固体表面のみならず、気体や液体、さらにそれらに含まれる粒子状物質もイオン化することができ、質量分析法の適用範囲を著しく拡大することができる。

イオン化はレーザ光の照射により起り、レーザブレイクダウンに必要な光出力密度を得るためにレーザはパルス発振とすることが多い。したがって、パルス的に発生するイオンを分析するため、質量分析にはレーザ光のパルス発振と同期して作動させることが可能な飛行時間型質量分析法が望ましい。この方式では、パルスレーザ光を照射し分析対象物質をブレイクダウンさせ、発生するブ

ラズマ中のイオンを例えば電圧を印加した電極等により引出し、飛行時間型質量分析計に導く。電極の印加電圧をVとすると、質量m、荷電数(価数)qのイオンの速度vは(1)式により与えられる。

$$\frac{1}{2} m v^2 = q V \quad \dots (1)$$

したがって、飛行距離Lの飛行時間型質量分析計において、イオンの飛行時間Tは(2)式のようになる。

$$T = \frac{L}{v} = \sqrt{\frac{m}{2 q V}} \cdot L \quad \dots (2)$$

$$\therefore \frac{m}{q} = \frac{2 T^2 V}{L^2} \quad \dots (3)$$

したがって、ブレイクダウンの発生時刻からイオンの検出時刻までの時間Tを測定することにより(2)式を用いて、イオンのm/qを得ることができる。とくに1価イオン(q=e、eは電子の電荷量)のとき、Tとmは1対1の関係にあり、飛行時間Tを測定すればイオンの質量mを求めることができ、元素の同定が可能となる。なお、飛行時間Tを測定するための時刻の起点として、パルスレーザの発振時刻またはパルスレーザ光の観

測時刻、またはプラズマ発光の観測時刻、もしくはこれらの時刻よりある一定時刻遅れた設定時刻などを選定すればよい。また、プラズマからイオンを取出すための電極への電圧印加のタイミングとして、パルスレーザ光の照射前の任意の時刻、またはプラズマ発光に原子発光線や1価または低価数のイオンの発光線を観測した時刻などを選定する。

レーザブレイクダウンにより発生するイオンを加速場などのイオン源として利用することもできる。レーザブレイクダウンにより様々な形態の試料をイオン化することができ、また、元素の種類によらずイオン化することができる。したがって、レーザブレイクダウンにより広い範囲の物質をイオン源とすることができる。

【実施例】

以下、本発明の一実施例を第1図から第12図により説明する。

第1図は本発明の基本構成図を示す。パルスYAGレーザ1から発生する波長1064nm、

パルス巾10ns、出力100mJのレーザ光13は集光レンズ2により収束させ、気体用ブレイクダウンチェンバ3に入射する。レーザ光13はブレイクダウンチェンバ3の内部で焦点を結び、焦点付近で気体のレーザブレイクダウンを誘起する。レーザブレイクダウンによりイオン化する気体試料は試料導入路4を通ってブレイクダウンチェンバ3に導かれ、排出される。ブレイクダウンチェンバ3内でレーザブレイクダウンによりプラズマ化され、イオン化された気体試料の構成原子はブレイクダウンチェンバのスリットを経て加速電極5により加速され、飛行時間型質量分析装置(TOP)のイオンディフレクタ6に導入される。イオンディフレクタ6はパルスYAGレーザ1と同期して作動し、レーザブレイクダウンによる気体試料のイオン化と同時に生成したイオンをイオンコレクタ7に導入する。イオンコレクタ7からのイオン電流11はイオンディフレクタ6の作動開始時刻を基準として信号処理装置9により処理され、飛行時間質量スペクトル(TOPスペクト

ル)を得る。パルス発生場8はパルスYAGレーザ1、イオンディフレクタ6及び信号処理装置9を同期して作動させるための制御信号10を発生させる。

第2図は本発明の別の実施例である。第1図とのちがいは、信号遅延制御装置31と電圧印加装置32及びイオン取出し電極33を設けた点にある。信号遅延制御装置31によりパルス発生場8でのパルス信号発生の時刻よりある設定時間だけ遅らせた時刻に電圧印加装置32を作動させイオン取出し電極33に電圧を印加させる。ブレイクダウンチェンバ3内で液体試料がパルスレーザ光の照射によりブレイクダウンされプラズマ化してイオン化した液体試料の構成原子が、電極33に電圧を印加した時点で引出され、加速電極5により加速され、飛行時間型質量分析装置のイオンディフレクタ6に導入される。この方法により、試料がブレイクダウンしてプラズマ化した後ある設定時間の後にプラズマ中のイオンを引出して質量分析することができる。電圧印加装置32を作動

させるタイミングとして、第2図の実施例以外にプラズマ発光を分光測定し、原子発光線または1価1イオンの発光線の強度がある設定値を超えるかどうかを判定し、発光線強度が設定値を超えた時刻で作動タイミングを与えてもよい。

第3図は本実施例の真空系の構成を示す。ブレイクダウンチエンバから成るイオン化部14は大気圧であり、加速電極を含む差動排気部15はターボ分子ポンプ17により 10^{-1} Paに排気され、さらにTOFから成る質量分析部16は 10^{-3} Paに排気される。したがって、本実施例では大気圧下で生成したイオンは高真空側へ導入され、質量分析される。

第4図は気体試料用のブレイクダウンチエンバ3の構造を示す。気体試料は試料導入路4を通つてブレイクダウンチエンバ3に導入される。レーザー光13は集光レンズ2により収束し、光学窓18よりブレイクダウンチエンバ3内に照射し、再び光学窓18を経てブレイクダウンチエンバ3の外側に設置されたビームストッパ12により吸

収される。焦点付近でレーザー光の出力密度は試料のブレイクダウン閾値を超えるため、焦点付近で気体試料はレーザーブレイクダウンによりイオン化される。焦点付近におけるレーザー光の出力密度を 10^{12} W/cm²以上に設定すると気体試料がレーザーブレイクダウンし、イオン化する。また、レーザー光の出力密度を 10^{10} ~ 10^{11} W/cm²に設定すると、気体中の粒子状物質のみをブレイクダウンすることができるため、粒子状物質のみをイオン化し、分析することができる。また、レーザー光の出力密度を 10^{11} ~ 10^{12} W/cm²に設定すると、気体中の液滴成分をブレイクダウンすることができ、液滴状の物質を分析することができる。

第5図は液体試料用のブレイクダウンチエンバの構造を示す。液体試料は試料導入管19を経て円錐状のブレイクダウンチエンバ20に導入される。円錐状のブレイクダウンチエンバ20の上面は光学窓21となり、また、下部は細口が開いており、液体試料はこの細口を経て極めて細い流れとなり、試料排出管22より排出される。レーザ

光13は集光レンズ2により集光され、光学窓21よりブレイクダウンチエンバ20に導入される。レーザー光は円錐状のブレイクダウンチエンバ20の内壁面に沿って集光され、ブレイクダウンチエンバ20の細口よりチエンバ外へ出たところで焦点を結ぶ。したがって、ブレイクダウンチエンバ20の下部細口を出た試料の細い流れの途中でレーザー光は焦点を結び、試料のブレイクダウンが誘起される。このようにして液体試料は大気中でレーザーブレイクダウンによりイオン化される。この液体用のブレイクダウンチエンバは第1図における気体用のブレイクダウンチエンバ3に置き換えて使用する。焦点におけるレーザー光の出力密度を 10^{11} W/cm²以上に設定すると液体試料をブレイクダウンしイオン化することができ、液体の成分分析が可能となる。また、焦点におけるレーザー光の出力密度を 10^{10} W/cm²に設定すると液体中の粒子状物質のみをブレイクダウンし、イオン化することができる。したがって、この条件下では、液体中の粒子状物質のみ成分分析することが

できる。

第5図では、ブレイクダウンチエンバ20の下部細口を出た液体の細い流れの部分にレーザー光の焦点を結ばせてブレイクダウンさせたが、この代りに、下部細口27を出た液体試料の液滴にレーザー光の焦点を結ばせて液体試料をブレイクダウンさせてもよい。また、レーザー光を液体試料の上部から照射する代りに、水平方向から液体試料の細い流れまたは液滴に焦点を結ぶように照射して液体をブレイクダウンさせてもよい。

第6図は固体試料用のブレイクダウンチエンバの構造の例を示す。ブレイクダウンチエンバ26内に設置した試料台23上に固定し、焦点レンズ25で収束させたレーザー光13を試料に照射する。固体表面は 10^9 ~ 10^{11} W/cm²の光出力密度でブレイクダウンに到るため、レーザー光の出力密度もこの範囲に設定する。固体用のブレイクダウンチエンバ26も第1図の気体用ブレイクダウンチエンバ3と置き換えて使用する。

第7図には固体試料用のブレイクダウンチエン

パの別の実施例を示す。この実施例では、試料台23を移動して試料24の任意の位置にレーザ光を照射できるようにするため、試料台駆動制御装置44を設けている。

第8図及び第9図は、第6図の固体試料用ブレイクダウンチェンバを使用する際、レーザ光を試料上を任意に走査できるように、集光レンズ系41の位置及び向きを駆動制御する装置45、及びレーザ光を導くファイバ42とレーザ光を集光するための集光レンズ系43、集光レンズ系43の位置及び向きを駆動制御する装置46を設けている。第7～9図において、試料台駆動制御装置44からの試料台位置に関する信号、及び集光レンズ系駆動制御装置45、46からの集光レンズ系の位置及び向きに関する信号は、信号処理装置9に送られ、試料面上のレーザ光の集光位置を算出し、記憶する。

第10図に飛行時間型質量分析装置の一実施例を示す。ブレイクダウンにより発生したイオンはイオン飛行チューブ51内に設置されたイオン取

出し電極52により引出され、51の端部に設けられた入射口を通って51内に入り、イオンディフレクタ53によりイオンの進行方向に微小角度のふれを生じさせ、イオンの飛行経路を中性原子の飛行経路と分離し、イオン検出器56によりイオンの数を測定する。イオンがイオン取出し電極52を通過後イオン検出器56に到達するまでの所要時間は、イオンの質量により異なる。したがって、イオン検出器56の検出信号の時間差からイオンの質量を分離でき、検出信号強度からイオン数が得られる。なお、中性原子はイオンディフレクタ53の影響を受けず、原子検出器57に入射し、その検出信号から全原子数が得られる。イオン飛行チューブ51内は分子ターボポンプ58及び59により低圧に維持される。

第11図には飛行時間型質量分析装置の別の実施例を示す。イオン飛行チューブ51内には電極52及び53の他に、新たに電極61、63、64及び電極61の電圧制御装置62が設けられている。イオンディフレクタ53を通過したイオ

ンは電極64で生じた電界により反発力を受けて進行方向を逆転させる。イオンが電極63を通過して電極64の方向に進み、進行方向を逆転して再び電極63を通過するまでの間に、電圧制御装置62により電極61の電位を変化させ、左方向に進行してきたイオンを電極61で生じた電界による反発力で再度進行方向を逆転させ右方向に進行させ、イオン検出器54に到達させ、イオン電流を測定し、イオン数を求める。この方式では、イオンの飛行距離が長くなるため、異なるイオン間で飛行時間の差が大きくなり、質量の分解能が向上するとともに、イオン飛行チューブを小型化できるメリットがある。

液体をブレイクダウンし、イオン化する別の方法の実施例を第12図に示す。液体容器70の下部はロード状で、その先端に細孔が設けられている。容器下部細孔から流出した細線状または液滴状の試料液体は、対向して設けられた電極71の間隙を通り落下する。電極71には、電圧印加制御装置73からの制御信号により電源72を作用

させ、パルス状に高電圧を印加する。電極71への印加電圧として絶縁破壊しきい電圧(約 10^6 V/cm程度)を上まわる値に設定する。

第14図はレーザ光により試料をイオン化させた実施例において測定した気体中の粒子状物質のTOFスペクトルを示す。TOFスペクトルには質量数28のSi及び質量数16のOのピークが主として検出され、粒子状物質の主たる成分がSiO₂であることがわかる。また、質量数44のピークはSiO⁺、質量数60のピークはSiO₂⁺のピークと同定される。

本実施例において、TOFによる質量分析部をイオン加速部とすることにより、ブレイクダウンチェンバを加速器のイオン源として使用することもできる。

(発明の効果)

本発明によれば以下の効果がある。

- 1) 気体、液体、固体等試料の形態を問わずイオン化でき、分析することができる。
- 2) 気体中、あるいは液体中の粒子状物質を選択

的にイオン化し、分析することができる。

- 3) 絶縁体、半導体、導体等試料の性質を問わずイオン化でき、分析することができる。
- 4) イオン化ポテンシャルの高い物質でも容易にレーザブレイクダウンに到るためイオン化でき、分析することができる。
- 5) レーザブレイクダウンにより1個または低荷電数のイオンを効率よく生成することができ、高感度の分析が可能である。
- 6) 上記1)～4)に記載の形態及び性質の物質をイオン化することができ、それらを加速圏等のイオン源とすることができる。
- 7) 上記1)～4)に記載の形態及び性質の物質でも微量成分分析ができる。
- 8) レーザ光の光出力密度を変化させることにより分析対象物質を選択することができる。
- 9) レーザ光の光出力密度を変化させることにより、成分分析を元素分析、あるいは分子の分析とすることができる。
- 10) レーザブレイクダウン法と飛行時間型質量分

析法の組合せにより、小型で低コストの高感度成分分析が可能である。

4. 図面の簡単な説明

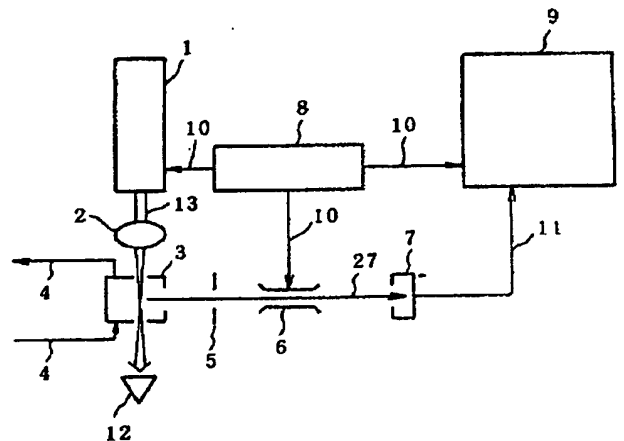
第1図及び第2図は本発明の実施例の基本構成図、第3図は本実施例の真空系の構成図、第4図は気体試料用ブレイクダウンチエンパの構造図、第5図は液体試料用ブレイクダウンチエンパの構造図、第6図～第9図は固体試料用ブレイクダウンチエンパの構造図、第10図及び第11図は飛行時間型質量分析装置の実施例を示す図、第12図は電圧を印加することによりブレイクダウンさせる場合の実施例を示す図、第13図はNa溶液のブレイクダウンプラズマ発光スペクトルの例を表わす図、第14図は大気中の粒子状物質の質量スペクトルを表わす図である。

- 1…パルスYAGレーザ装置、2…集光レンズ、3…ブレイクダウンチエンパ、4…試料導入路、5…イオン加速電極、6…イオンデフレクタ、7…イオンコレクタ、8…パルス発生器、9…信号処理装置、10…制御信号、11…イオン電流、

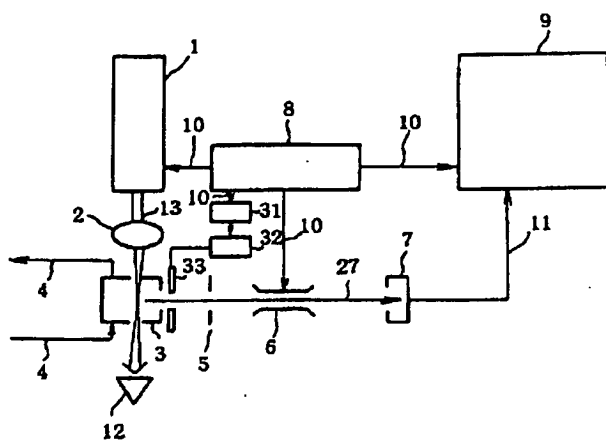
- 12…ビームストップ、13…レーザ光、14…イオン化部、15…差動排気部、16…質量分析部、17…ターボ分子ポンプ、18…光学窓、19…液体試料導入管、20…液体試料用ブレイクダウンチエンパ、21…光学窓、22…液体試料排出管、23…試料台、24…固体試料、25…光学窓、26…固体試料用ブレイクダウンチエンパ、27…イオン、28…液体試料、31…信号遅延制御装置、32…電圧印加装置、33…イオン取出し電極、41、43…集光レンズ系、42…ファイバ、44…試料台駆動制御装置、45、46…集光レンズ系駆動制御装置、51…イオン飛行チューブ、52…イオン取出し電極、53…イオンデフレクタ、54…イオン検出器、55…原子検出器、56、57…真空排気装置、61、63、64…電極、62…電圧制御装置。

代理人 弁理士 小川勝男

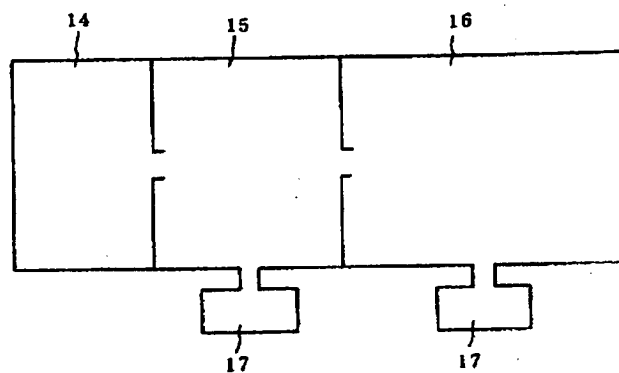
第 1 図



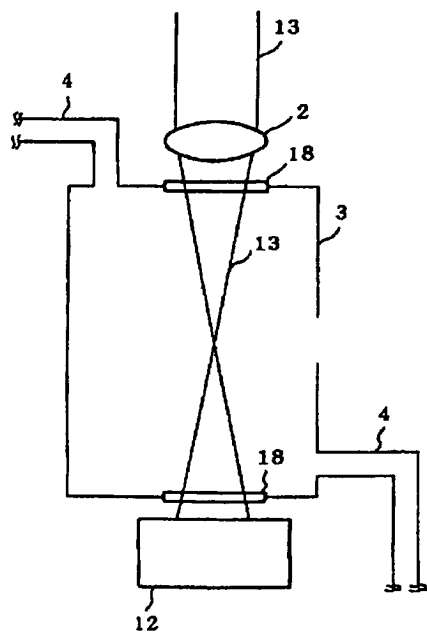
第 2 図



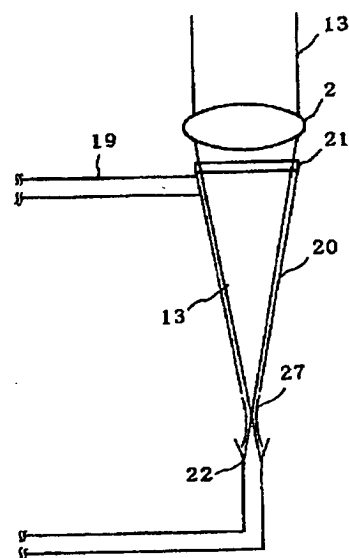
第 3 図



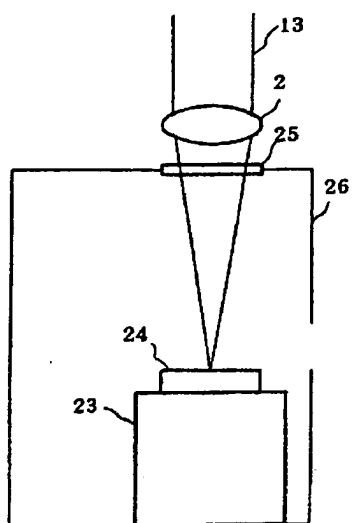
第 4 図



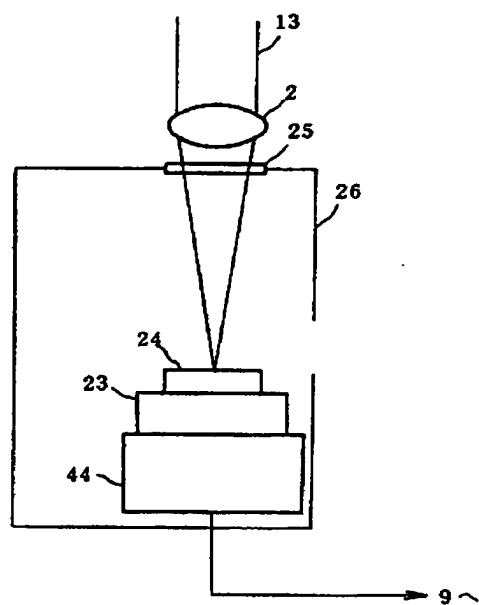
第 5 図



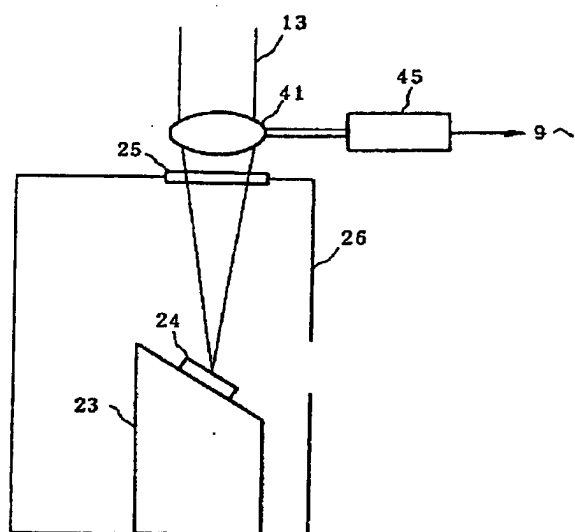
第 6 図



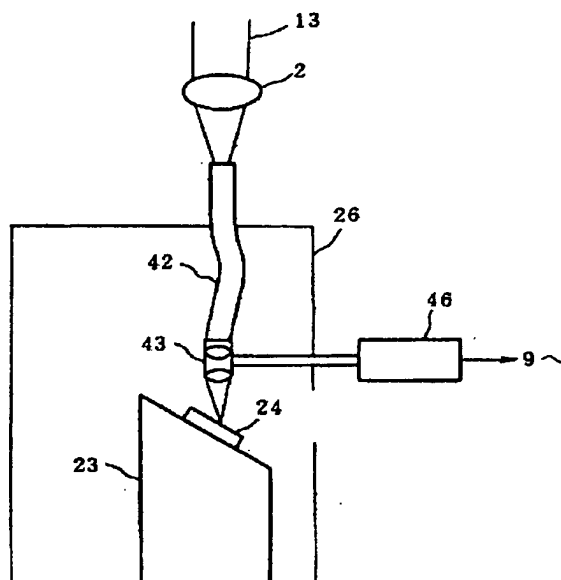
第 7 図



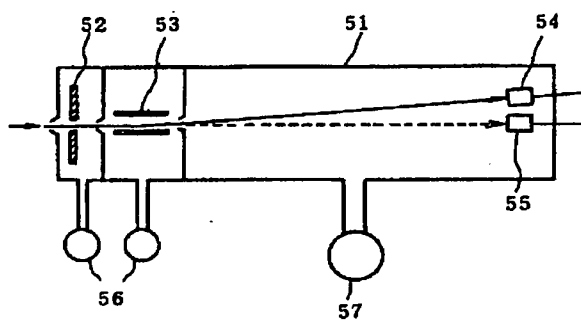
第 8 図



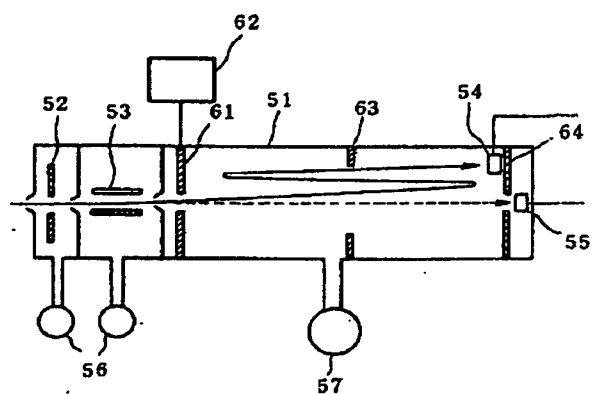
第 9 図



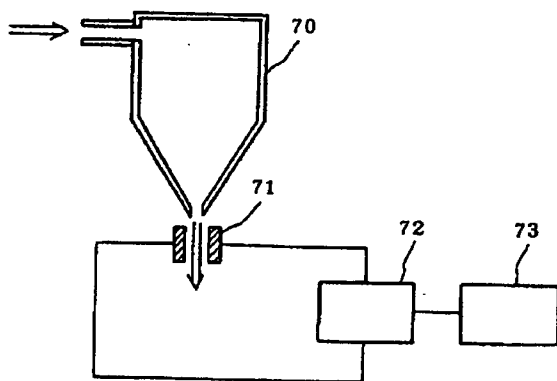
第 10 図



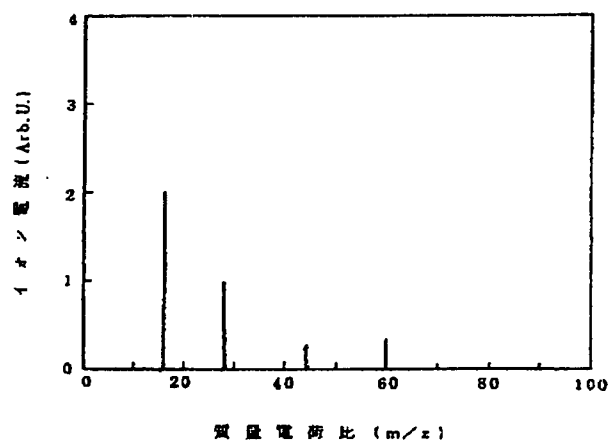
第 11 図



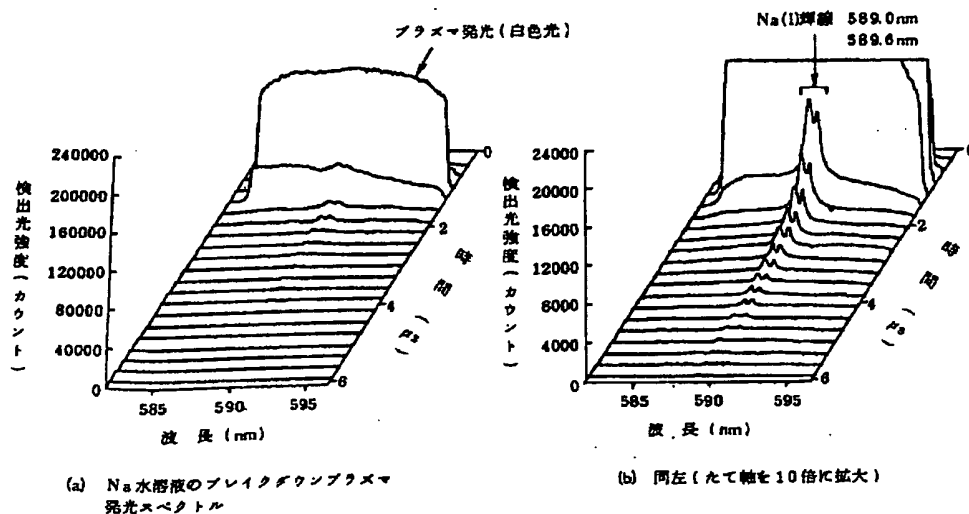
第 12 図



第 14 図



第 13 図



第1頁の続き

⑦発明者	松井	哲也	茨城県日立市森山町1168番地	株式会社日立製作所エネ
			ギー研究所内	
⑧発明者	横瀬	賢次	茨城県日立市森山町1168番地	株式会社日立製作所エネ
			ギー研究所内	